# Einwirkung von Schwefelammon auf nitrirte aromatische Nitramine und Nitrosamine.

Von

Dr. Paul R. Oesterreich

# Einwirkung von Schwefelammon auf nitrirte aromatische Nitramine und Nitrosamine.

## Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Paul R. Oesterreich

aus Breslau.

ACAD
LUGD. BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.

1899

*Seinen teuren Eltern*

*gewidmet*

*vom Verfasser.*

# EINLEITUNG.

Der gleichen Schwierigkeit, welche der Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure und die Bestimmung der beiden im Gemenge nebeneinander verursacht, begegnet man wieder bei der Unterscheidung beziehungsweise Trennung der substituirten Amide dieser Säuren, der Nitrosamine und der Nitramine. Das zeigen die Arbeiten von Angeli[1]) über Reaktionsproducte aus Safrol und salpetriger Säure, von W. Traube[2]) über Isonitramine, von Bamberger[3]) und anderen.

Beim Suchen nach einer unterscheidenden Reaktion für Nitramine und Nitrosamine wird man zumal zu berücksichtigen haben, dass die salpetrige Säure bei der Abscheidung aus ihren Verbindungen in Salpetersäure und Stickoxyd sich zerlegt, also ein Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure unausführbar sein wird, wenn nicht die letztere sofort als solche Verwendung findet.[4]) Im Übrigen zeigt

---

[1]) Ber. 26, Ref. 195.

[2]) Ber. 27, 1507.

[3]) Ber. 27, 359.

[4]) Für den Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure lässt Piccini die letztere zunächst durch Harnstoff zerstören; Fresenius, Qual. Anal. 15. Aufl. p. 288.

sich bei einem Vergleich zwischen Nitraminen und Nitrosaminen, dass die letzteren die Nitramine durch die Eigenschaft übertreffen, charakteristische Reaktionen zu liefern.

Es mögen hier die bisher gefundenen Reaktionen folgen; dabei bemerke ich gleich, dass eine absolut sichere Methode zur Unterscheidung von Nitraminen und Nitrosaminen noch nicht aufgefunden ist. Nur eine ausführliche Untersuchung kann in zweifelhaften Fällen zur Entscheidung führen.

Die Nitrosamine zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion [1]) mit schön königsblauer Farbe, wogegen die Nitramine bisweilen diese Reaktion überhaupt nicht oder mit grüner, grünblauer oder violettblauer Färbung und minder kräftig als die Nitrosamine geben; übrigens ist auch die Temperatur auf diese Reaktion von grossem Einfluss. [2])

Salzsäure spaltet die Nitrosogruppe aus den Nitrosaminen als salpetrige Säure ab.

So erhielt Rode [3]) aus Dibenzylnitrosamin beim Behandeln mit Salzsäure Dibenzylamin

$$(C_6H_5CH_2)_2\,N{=}NO + H_2O + HCl = (C_6H_5CH_2)_2\,NHHCl + HNO_2.$$

Eine gleiche Abspaltung beobachtete Ladenburg [4]) beim Diisobutylnitrosamin und Ikuta beim Nitrosophenylnitrosamin. [5])

Vielfach jedoch wird die Nitrosogruppe als salpetrige Säure durch alkoholische Salzsäure zwar abgespalten, findet aber sofort als solche Verwendung,

[1]) Ber. 15, 1529.
[2]) Ber. 30, 834.
[3]) Lieb. Ann. 151, 366.
[4]) Ber. 12, 949.
[5]) Lieb. Ann. 243, 276.

indem sie aus der Seitenkette aromatischer Nitrosamine in den Kern in p-Stellung tritt.

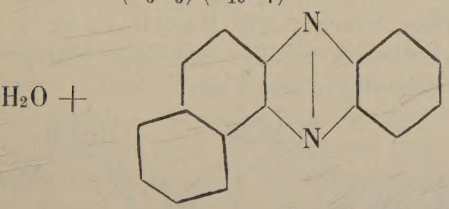
Eine derartige Umlagerung beobachtete zuerst O. Fischer[1]) beim Diphenylnitrosamin, welches sich in das isomere p-Nitrosophenylanilin umlagerte :

$$(C_6H_5)_2\,N\,\overline{=}\,NO = \overset{1.}{N}O.C_6H_4.\overset{4.}{N}HC_6H_5.$$

Die gleiche Wahrnehmung machten O. Fischer und Hepp[2]) beim Aethyltolylnitrosamin und Phenyl-α-naphtylamin, ferner Wacker[3]), Kock[4]), Reichold[5]) und Jacobson, Henrich und Klein[6]).

Von einer eigenartigen Erscheinung bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenyl-β-naphtylamin berichtet Streiff[7]). Er erhielt α-β-Naphtophenazin :

$$(C_6H_5)\,(C_{10}H_7)\,N\,\overline{=}\,NO =$$




$H_2O$ +

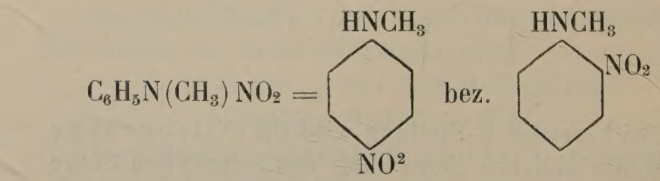
Bei besetzter p-Stellung wird die Nitrogruppe unter der üblichen Zersetzung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd in den Kern eingeführt. Aus p-Tolylmethylnitrosamin entsteht das m-Nitro-p-methyltoluidin und aus o-Nitro-p-tolylmethyl-

[1]) Lieb. Ann. 190, 174.
[2]) Ber. 19, 2994 und 20, 1247.
[3]) Lieb. Ann. 243, 201.
[4]) Lieb. Ann. 243, 310.
[5]) Lieb. Ann. 255, 163.
[6]) Ber. 26, 697.
[7]) Lieb. Ann. 209, 157.

nitrosamin das β-Dinitromethyltoluidin, in welchen die neu eingetretene Nitrogruppe die o-Stellung zur Methylaminogruppe einnimmt [1]).

Auch Anilin oder salzsaures Anilin bewirkt Abspaltung von salpetriger Säure, jedoch findet dieselbe sofort zur Diazotirung des Anilins Verwendung wie O. Fischer [2]) gezeigt hat. Er erhielt aus Diphenylnitrosamin beim Erhitzen mit Anilin Diphenylamin, Diazoamidobenzol und Amidoazobenzol. Beim Erhitzen desselben Körpers mit Anilin und salzsaurem Anilin resultirte in complexer Reaktion Azophenin. Die gleiche Einwirkung von Anilin berichtet O. N. Witt [3]), auch in Gemeinschaft mit Nietzki [4]). Bei Zugabe von Anilinchlorhydrat lässt sich die Nitrosogruppe schon durch schwache Salzsäure aus Nitrosaminen abspalten.

In aromatischen Nitraminen wandert unter dem Einfluss starker Säuren, wie Bamberger [5]) beim Phenylmethylnitramin gezeigt hat, die Nitrogruppe in o- oder p-Stellung in den Kern.




$C_6H_5N(CH_3)NO_2 =$ bez.

Die Nitrogruppe scheint aber wesentlich fester zu haften, denn Anilinchlorhydrat mit geringen Mengen von Salzsäure ist auf Nitramine ohne Einfluss. So

---

[1]) Ber. 30, 840.
[2]) Lieb. Ann. 190, 174.
[3]) Ber. 11, 756.
[4]) Ber. 12, 1400.
[5]) Ber. 27, 359.

wurde das m-Nitro-p-tolylmethylnitramin [1]) weder von verdünnten Säuren, selbst in der Wärme, noch auf Zusatz von Anilinchlorhydrat angegriffen. o-Nitro-p-tolylnitramin reagirte sogar mit Salpetersäure von 40 % nicht [2]). Dagegen kann man auch bei nitrirten Nitraminen die Umlagerung bewirken :

1. durch kochende verdünnte Mineralsäuren (jedoch nicht bei sehr beständigen Nitraminen anzuwenden) 2. durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte aetherische (auch »ligroinische«) Lösung des Nitramins und 3. durch eine bei 0–10° zur Wirkung gelangende Mischung von Eisessig und englischer Schwefelsäure [3]).

$$(\overset{4}{NO_2})\,C_6H_4\overbrace{\overset{1}{NRNO_2}} = \overset{4}{NO_2}C_6H_3 \begin{cases} NO_2 & 4 \\ NHR & 1 \end{cases}$$

$$(\overset{2}{NO_2})\,C_6H_4\overbrace{\overset{1}{NRNO_2}} = \overset{2}{NO_2}C_6H_3 \begin{cases} NO_2 & 4 \\ NHR & 1 \end{cases}$$

Verwickelter gestaltet sich die Reaktion beim Hexylnitramin. Nach van Erb [4]) gab es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (neben Stickoxydul), Hexen, Hexanol und ein Isomeres des Letzteren.

Auch Kali bewirkt die Abspaltung der Nitrogruppe, wie dies O. N. Witt [5]) zuerst beobachtet hat. Er erhielt aus Dinitrodiphenylnitrosamin Dinitrodiphenylamin. Ein analoges Resultat erzielte er in Gemeinschaft mit Nietzki [6]) beim Nitrodiphenylnitrosamin. Bamberger [7]) erhielt mit schmelzendem Kali aus Phenylmethylnitrosamin Iso-

[1]) Ber. 30, 835.
[2]) Ber. 30, 836.
[3]) Bamberger, Ber. 30, 1253.
[4]) Rec. d. tr. chim. 14, 1.
[5]) Ber. 11, 756.
[6]) Ber. 12, 1400.
[7]) Ber. 27, 1179.

diazobenzokalium beziehungsweise Nitrit und Methylanilin. Diaethylnitrosamin [1]) gab beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Diaethylamin und Ammoniak, welche Reduktion der salpetrigen Säure wohl auf den Alkohol zurückzuführen ist. Dinitrotolylmethylnitramin spaltet sich nach van Rombourgh [2]) in Methylamin und Dinitrocresol, wahrscheinlich, indem das zunächst zu erwartende Dinitromethyltoluidin nach Art der Säureamide reagirt. Bamberger [3]) bekam aus Phenylmethylnitramin mit Kali Methylanilin und Salpetersäure und nach einer späteren Mitteilung [4]) (neben unverändertem Nitramin) Anilin, eine sekundäre Base, salpetrige Säure und Ameisensäure. Die Reaktion gibt er durch folgende Gleichungen wieder:

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} = C_6H_5{-}N{=}CH_2{+}HNO_2$$

$$2\,C_6H_5N{=}CH_2{+}HKO{+}2\,H_2O =$$
$$2\,C_6H_5NH_2{+}CH_3OH{+}HCOOK$$

Mit methylirten aliphatischen Nitraminen gibt Kalilauge primäre Amine, Ameisensäure, Salpetrigsäureanhydrid (!) und Spuren von Methylalkohol, eine Thatsache, die van Erb [5]) am Dimethylnitramin und in Gemeinschaft mit Franchimont [6]) am Butylmethylnitramin bewies. Jedoch ist die Leichtigkeit dieser Reaktion abhängig von der Grösse und der Natur des neben dem Methyl vorhandenen Alkyls, sowie von der Löslichkeit des Nitramins in Alkali.

---

[1]) Beilstein 3. Aufl. Band I. p. 1126.
[2]) Rec. d. tr. chim. 3, 396.
[3]) Ber. 27, 359.
[4]) Ber. 30, 1251.
[5]) Rec. d. tr. chim. 14, 1 und 48.
[6]) Rec. d. tr. chim. 14, 235.

So griff z. B. Kalilauge das Oktylmethylnitramin nicht mehr an [1]). Aus Dinitrodimethyloxamid [2]) erhielt Franchimont mit Kalilauge weder ammoniakalische Dämpfe noch salpetrige Säure, wohl aber Salpetersäure und Oxalsäure, und aus Dinitrodimethylsulfamid [3]) mit konzentrirter Schwefelsäure Stickoxydul.

Saure Nitramine werden nach van Erb [4]) von Alkalien nicht angegriffen.

Reduktionsmittel können nur ausnahmsweise zur Unterscheidung von Nitraminen und Nitrosaminen dienen [5]). Dies ergiebt sich aus folgendem:

Starke Reduktionsmittel wie Zinn und Salzsäure spalten die Nitroso- beziehungsweise Nitrogruppe ab, schwächere liefern Hydrazine.

So entsteht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus Dibenzylnitrosamin unter Abspaltung der Nitrogruppe Dibenzylamin [6]), aus Dinitrotolylmethylnitramin Diamidomethyltoluidin [7]).

---

[1]) Rec. d. tr. chim. 14, 48.

[2]) Rec. d. tr. chim. 2, 94.

[3]) Rec. d. tr. chim. 3, 417.

[4]) Rec. d. tr. chim. 14, 1.

[5]) Auch das Verhalten der Salpetersäure und salpetrigen Säure gegenüber Reduktionsmitteln lässt hierauf schliessen. So wird z. B. Salpetersäure durch Kupfer zu Stickoxyd und Stickoxydul, durch Zink, je nach den Reaktionsbedingungen, zu Stickoxydul und Ammoniak reduzirt. Bariumnitrat gibt mit Bleischwamm Bariumnitrit, Natriumnitrit mit Natriumamalgam Natriumhyponitrit; endlich führt Schwefelwasserstoff den Stickstoff salpetrigsaurer Salze in Ammoniak über (D. R. Pat. Nr. 87135). Auch bei den Nitrosaminen und Nitraminen werden verschiedene Reaktionen beobachtet, je nach der Wahl der Reduktionsmittel und der sie begleitenden Umstände. Energische Reduktionsmittel freilich führen zu dem gleichen Resultate: der Abspaltung der Nitroso- bez. Nitrogruppe.

[6]) Rode, Lieb. Ann. 151, 366.

[7]) van Rombourgh, Rec. d. tr. chim. 3, 396.

Auch Natriumamalgam bewirkt meist Abspaltung der Nitrosogruppe. Rode [1]) erhielt aus Dibenzylnitrosamin Dibenzylamin. Diaethylnitrosamin lieferte Diaethylamin neben Stickoxydul [2]). Bamberger [3]) hingegen konnte die Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) mit Natriumamalgam nur zu Phenylhydrazin reduziren.

Mit Zink und Essigsäure reduzirt, gab das Dinitrodimethyloxamid nach Franchimont Ammoniak oder Amin und einen Fehling'sche Lösung reduzirenden Körper, vermutlich Hydrazin [4]), nach einer späteren Angabe entstand Dimethyloxamid [5]). Aus Dimethylnitramin [6]) erhielt derselbe Dimethylhydrazin und etwas Amin. Die gleiche Reduktion zu Hydrazin fanden Heumann und Wiernik [7]) und Franchimont und van Erb [8]).

Alkoholisches Schwefelammon gab nach Hempel [9]) mit o-Nitrophenylmetylnitrosamin o-Amidophenylmethylhydrazin.

Bisweilen ist man im Stande durch Reduktionsmittel die Nitramine in Nitrosamine überzuführen, wobei man im weiteren Verlauf der Reaktion Hydrazine, ja selbst sekundäre Amine erhält, welchen Versuch Bamberger [10]) am Phenylmethylnitramin durchführte. Dieses gab, mit Zink und Salzsäure reduzirt, zuerst

---

[1]) Lieb. Ann. 151, 366.
[2]) Beilstein, 3. Aufl., Band I, pag. 1126.
[3]) Ber. 27, 359.
[4]) Rec. d. tr. chim. 2, 94.
[5]) Rec. d. tr. chim. 4, 195.
[6]) Rec. d. tr. chim. 3, 427.
[7]) Ber. 20, 2424.
[8]) Ber. 29, Ref. 424.
[9]) Journ. f. pr. Chem. 41, 161.
[10]) Ber. 27, 359.

Phenylmethylnitrosamin, dann Pheuylhydrazin und endlich Methylanilin. Auch mit salpetriger Säure lassen sich saure Nitramine in Nitrosamine überführen[1]).

Anderseits gab Methylnitramin [2]) bei der Reduktion mit Aluminium und Kalihydrat Diazomethan, Hydrazin, Methylhydrazin und Methylamin.

Beim Erhitzen zersetzen sich Nitrosamine und Nitramine in complexer Reaktion. Z. B. erhielt Franchimont [3]) aus Dinitrodimethyloxamid Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Cyan. Derselbe Forscher erhielt im Verein mit Umgrove [4]) aus Methylnitramin Stickoxydul, Methylalkohol, Wasser, Dimethylnitramin und ein Isomeres des Letzteren neben einer pyridinartigen Base und etwas Stickstoff. Nach Bamberger [5]) bewirkt auch Sonnenlicht bei einigen Nitraminen neben der Umlagerung komplexe Zersetzungen.

Nach J. Thiele und A. Lachmann[6]) erlitt Nitroharnstoff bereits Zersetzung mit kochendem Wasser unter Entwickelung von Stickoxydul; β-Phenylhydroxylnitrosamin gab unter den gleichen Bedingungen Nitrosobenzol [7]).

Man wird diesen Ausführungen gemäss bei der Unterscheidung von Nitraminen und Nitrosaminen

---

[1]) Bamberger, Ber. 30, 1249.
[2]) J. Thiele und C. Meyer, Ber. 29, Ref. 961.
[3]) Rec. d. tr. chim. 2, 94 und 4, 195.
[4]) Rec. d. tr. chim. 15, 211.
[5]) Ber. 27, 548.
[6]) Ber. 29, Ref. 78.
[7]) Neuerdings tritt Hantsch (Ber. 30, 2358) für die Formulirung des Nitramids und der untersalpetrigen Säure als Stereoisomere ein.

auch mit der ungleichen Zersetzlichkeit verschiedener Individuen derselben Körperklasse zu rechnen haben; von ihr kann eine jede Reaktion beeinflusst werden.

Von solchen Erwägungen ausgehend, habe ich auf Anregung des Herrn Dr. Joh. Pinnow die Einwirkung eines schwächeren Reduktionsmittels, des alkoholischen Schwefelammons, auf aromatische Nitramine und Nitrosamine untersucht in der Erwartung, dass vielleicht nur die Letzteren mit selbigem reagiren möchten; um mit beständigeren und mehr zum Krystallisiren neigenden Körpern zu arbeiten, wurden die nitrirten Produkte angewandt, wobei es dann zugleich galt, den etwaigen Einfluss der Stellung der Nitrogruppe auf die Reaktion zu studiren.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

### p-Nitrophenylmethylnitramin und alkoholisches Schwefelammon.

2 gr p-Nitrophenylmethylnitramin [1]) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,910) versetzt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann wurde die Masse etwa 30 Minuten in einer Druckflasche im siedenden Wasser erhitzt, mit Wasser gefällt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte ein Körper vom Schmelzpunkt 152° [2]), der ihn im Verein mit der Analyse als p-Nitromethylanilin characterisirt. Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform bestätigen dieses Resultat.

Analyse.

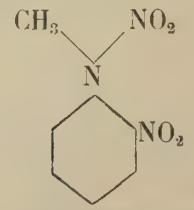
0,1392 gr Substanz gaben 23,65 ccm feuchten Stickstoff bei 28° und 756 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_7H_8N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 18,42 % | 18,53 % |

[1]) Ber. 30,837.

[2]) Die Schmelz- und Siedepunkte sind sämmtlich uncorrigirt angegeben.

**o-Nitrophenylmethylnitramin.**




15 gr o-Nitrophenylnitramin, dargestellt nach der von Bamberger [1]) angegebenen Methode, wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 gr Natrium in 30 ccm Methylalkohol, nebst 12 gr Jodmethyl in einer Druckflasche 5 Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Darauf wurde der Methylalkohol verjagt und der Rückstand zur Entfernung des freien Jods und des unveränderten o-Nitrophenylnitramins mit verdünnter Natronlauge und gleichzeitig, um den gebildeten Ester zu lösen, mit Aether geschüttelt, nachdem die Masse zwecks feiner Verteilung mit Wasser angerieben war. Der ölige Rückstand der Aetherlösung wurde mit Schwefelkohlenstoff angerieben, (wobei die Masse erstarrte) mit solchem gewaschen und wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisirt. Es wurden längliche, rechteckige, dicke, diamantglänzende, hellgelbe Platten erhalten, welche bei 72° schmolzen. In heissem Ligroin ist der Körper schwer, in kaltem Athyl- und Methylalkohol mässig und in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, Ligroin fällt ihn aus benzolischer Lösung. Die Analysen ergaben auf o-Nitrophenylmethylnitramin [2]) stimmende Zahlen.

[1]) Ber. 28, 401.

[2]) Inzwischen ist diese Verbindung von Bamberger, Ber. 30, 1256, beschrieben worden als büschelartig gruppirte, glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 67°.

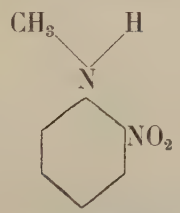
I. 0,1686 gr Substanz lieferten 0,2628 gr $CO_2$ und 0,0563 gr $H_2O$.

II. 0,1560 gr Substanz gaben 30,5 ccm feuchten Stickstoff bei 28° und 770 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_7H_7N_3O_4$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_7$ = 84 = | 42,64% | | 42,51% | — |
| $H_7$ = 7 = | 3,55% | | 3,71% | — |
| $N_3$ = 42 = | 21,32% | | — | 21,67% |
| $O_4$ = 64 = | 32,49% | | — | — |
| $S^a$ 197 = | 100,00% | | | |

Ausbeute 10 gr reines Product aus 15 gr o-Nitrophenylnitramin gleich 62% der Theorie.

**o-Nitromethylanilin.**




9,1 gr o-Nitrophenylmethylnitramin, gelöst in 90 ccm Alkohol, wurden mit 18 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,910) versetzt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach etwa einstündigem Erhitzen in einer Druckflasche im siedenden Wasser wurde nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und wiederum etwa ½ Stunde im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Inhalt der Flasche fast bis zur Trockene eingedampft und der Rest mit Aether ausgelaugt. Der Aetherrückstand wurde in lauwarmem (um nach Möglichkeit eine Lösung des ausgeschiedenen Schwefels zu vermeiden) Methylalkohol gelöst;

beim Abkühlen mit einer Kältemischung krystallisirt das Reaktionsproduct aus. Nach Wiederholung dieser Operation schmolz der Körper nunmehr bei 38°. In warmem Petrolaether ist er mässig, in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien ist er leicht löslich.

Nach der Analyse lag ein Körper von der Zusammensetzung des o-Nitromethylanilin vor, für welches Hempel [1]) den Schmelzpunkt 26°—28° und Kehrmann und Messinger [2]) den Schmelzpunkt 34° angeben.

I. 0,2092 gr Substanz gaben 0,4270 gr $CO_2$ und 0,0954 gr $H_2O$.

II. 0,1507 gr Substanz gaben 24,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_7H_8N_2O_2$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_7$ | = 84 = | 55,26 % | 55,67 % | — |
| $H_8$ | = 8 = | 5,26 % | 5,07 % | — |
| $N_2$ | = 28 = | 18,42 % | — | 18,37 % |
| $O_2$ | = 32 = | 21,06 % | — | — |
| | 152 = | 100,00 % | | |

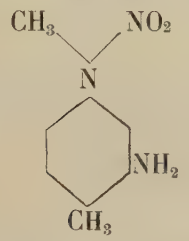
Ausbeute 2,5 gr reines Product von 9,1 gr o-Nitrophenylmethylnitramin, entsprechend 35 % der Theorie.

Im p- wie im o-Nitrophenylmethylnitramin wird also, wie die vorstehenden Versuche zeigen, durch alkoholisches Schwefelammonium die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe abgespalten.

---

[1]) J. pr. Chem. (2) 41,164.
[2]) J. pr. Chem. (2) 46,565.

**Methylnitramidotoluidin.**




3 gr o-Nitro-p-tolylmethylnitramin [1]) wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 6 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,910) die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach etwa einstündigem Erhitzen in einer Druckflasche im siedenden Wasser wurde der Alkohol verjagt. Der Rückstand wurde mit 20 ccm Wasser und 3-4 ccm offic. Salzsäure [2]) angerieben, beziehungsweise der ausgeschiedene Schwefel gewaschen, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeaethert. Nachdem der Aetherrückstand zum grössten Teil erstarrt war, wurde er mit Schwefelkohlenstoff angerieben und gewaschen. Der Körper löst sich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, nur in kaltem Methylalkohol mässig und in Ligroin schwer und kann aus benzolischer Lösung durch dieses gefällt werden. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisirt, wobei er dünne, mattrote Prismen bildete, welche bei 83,5° schmolzen und bei längerem Lagern sich zersetzen.

[1]) Ber. 30,436.
[2]) Die officinelle Salzsäure ist 25 prozentig.

Der Analysezufolge war eine Nitrogruppe zur Amidogruppe reduzirt worden.

I. 0,1604 gr Substanz gaben 0,3156 gr $CO_2$ und 0,0904 gr $H_2O$.

II. 0,1223 gr Substanz lieferten 24,6 ccm feuchten Stickstoff bei $20^0$ und 763 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| $C_8 = 96 =$ | 53,04 % | 53,66 % | — |
| $H_{11} = 11 =$ | 6,08 % | 6,26 % | — |
| $N_3 = 42 =$ | 23,20 % | — | 23,10 % |
| $O_2 = 32 =$ | 17,68 % | — | — |
| $S^a$ 181 = | 100,00 % | | |

Ausbeute 0,5 gr reines Product von 3 gr o-Nitro-p-tolylmethylnitramin, entsprechend 19% der Theorie.

Um festzustellen, welche der beiden Nitrogruppen reduzirt war, ob ein Nitrotolylmethylhydrazin oder ein Amidotolylmethylnitramin vorlag, wurde der Körper der Liebermann'schen Nitrosoreaktion unterworfen und zeigte dabei, über freier Flamme geprüft, Olivfärbung, im siedenden Wasser dagegen, kräftige Grünfärbung mit einem Stich in's Olivfarbene. Der Körper gab also die gewünschte Reaktion, wenn auch nicht mit der rein königsblauen Färbung der Nitrosamine. Wie gesagt, wechselte die Farbe je nach dem Grade des Erhitzens, eine Eigenthümlichkeit aromatischer Nitramine, welche neuerdings Joh. Pinnow[1]) betont hat. Auch das Verhalten des Körpers zu Mineralsäuren bestätigte, dass Amidotolylmethylnitramin vorlag. Wie Bamberger[2]) gezeigt hat, lagern sich aromatische Nitramine unter dem Einflusse von Mine-

[1]) Ber. 30, 834.

[2]) Ber. 26, 490. 27, 361. 28, 401.

ralsäuren in nitrirte Aniline um, die Nitrogruppe wandert in den Kern. Als daher eine Probe der Substanz in 1 ccm Eisessig gelöst und mit 1 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) versetzt wurde, trat sofort Farbenumschlag von Roth in Rothbraun, darauf Dunkelfärbung ein. Nach etwa halbstündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda gefällt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand war, im Gegensatz zur ursprünglichen Substanz, ziemlich leicht löslich in heissem, mässig in kaltem Schwefelkohlenstoff und schied sich aus solchem in kleinen, prismatischen (?) Krystallen ab, welche nicht mehr die Nitrosoreaktion gaben. Demnach scheint folgende Umlagerung eingetreten zu sein:

$$(CH_3)(NH_2)C_6H_3N(NO_2)(CH_3) =$$
$$(CH_3)(NH_2)(NO_2)C_6H_2NH(CH_3)$$

Bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium war also die im Kern haftende Nitrogruppe reduzirt worden, dagegen wurde aus dem o- und p-Nitrophenylmethylnitramin die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe abgespalten.

### p-Nitrophenylmethylnitrosamin und alkoholisches Schwefelammon.

2 gr p-Nitrophenylmethylnitrosamin [1]) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,910) versetzt und nach dem Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff dieselbe etwa eine halbe Stunde in einer Druckflasche im siedenden Wasser erhitzt, worauf mit Wasser gefällt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der so erhal-

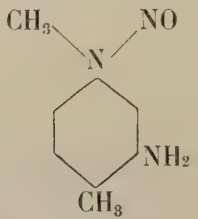
[1]) Bamberger, Ber. 27, 368.

tene Körper schmolz bei 152° und wurde dadurch im Verein mit der Analyse als p-Nitromethylanilin characterisirt.

0,2086 gr Substanz gaben 33,5 ccm feuchten Stickstoff bei 21,2° und 767,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_7H_8N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 18,42 % | 18,42 % |

**o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin.**




5 gr o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin [1]) werden in 50 ccm Alkohol gelöst; nach Zusatz von 15 ccm Ammoniak (sp. Gew. 0,910) und Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff wird dieselbe eine halbe Stunde in einer Druckflasche, unter mehrmaligem Umschütteln, im siedenden Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten wird zu der Masse, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz, das doppelte Volumen Wasser in kleinen Portionen zugegeben, wobei das Reaktionsprodukt sogleich krystallinisch abgeschieden wird; es wurde nach längerem Stehen abgesaugt. Zur Reinigung wurde der Körper aus Benzol, in welchem er sich kalt, ebenso wie in Alkohol, nur mässig löst, umkrystallisirt: Feine schwefelgelbe Nadeln. Beim langsamen Verdunsten

[1]) Ber. 28, 3040.

seiner ätherischen Lösung scheiden sich lange, flache, zugespitzte Prismen aus, welche bei 83° schmelzen und sich farblos in kalter Salzsäure auflösen, welche Lösung sich jedoch beim Erwärmen unter Gasentwickelung roth färbte.

Nach der Analyse lag ein Körper von der Zusammensetzung des o-Amido-p-tolylmethylnitrosamins vor.

I. 0,1844 gr Substanz gaben 0,3931 gr $CO_2$ und 0,1193 gr $H_2O$.

II. 0,1808 gr Substanz lieferten 40,6 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 757 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$: | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| $C_8 = 96 =$ | 58,18 % | 58,13 % | — |
| $H_{11} = 11 =$ | 6,67 % | 7,18 % | — |
| $N_3 = 42 =$ | 25,45 % | — | 26,07 % |
| $O = 16 =$ | 9,70 % | — | — |
| $S^a$ 165 = | 100,00 % | | |

Von 5 gr angewandtem o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin wurden 2,5 gr rohes o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin erhalten. Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitroso- und die Hofmann'sche Isonitrilreaktion. Die basische Natur der Körper ergiebt sich auch aus der Bildung des

### Methylnitrosamido-o-toluidinpikrates.

Die gesättigte alkoholische Lösung von o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin wird mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zusammengebracht und das ausgefallene Salz nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und abgepresst. Die Masse wird dann in Aceton gelöst und mit Aether gefällt und gewaschen, wobei das Pikrat in fahlgelben, feinen, zu

Warzen vereinigten Nadeln krystallisirte, die je nach Schnelligkeit des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 103° und 105° schmelzen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich der Körper alsbald und muss daher für die Analyse frisch dargestellt werden. In Aceton und Eisessig ist er leicht, in Aether schwer löslich.

Die Analyse ergab folgende Werte :

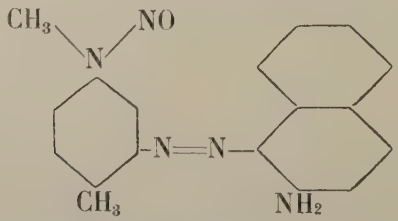
0,1975 gr Substanz lieferten 0,3120 gr $CO_2$ und 0,0724 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_8H_{11}N_3O, C_6H_3N_3O_7$ : | Gefunden : |
|---|---|
| C = 42,64 % | 43,08 % |
| H = 3,55 % | 4,06 % |

---

Das Vorhandensein einer freien Amidogruppe wird durch die Diazotirbarkeit derselben und die Bildung eines Azofarbstoffes beim Kuppeln des Diazokörpers mit β-Naphtylamin bewiesen.

**m-Methylnitrosamido-o-toluolazo-β-naphtylamin.**




1 gr o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin wird in 2 ccm off. Salzsäure und 25 ccm Wasser gelöst und mit 0,4 gr Natriumnitrit diazotirt, darauf die Masse in eine Lösung von 0,8 gr β-Naphtylamin in 20 ccm Alkohol gegossen und der gebildete Farbstoff durch Zugabe von 6 gr Natriumacetat abgeschieden, abgesaugt und mit

etwa 50 %igem Alkohol gut ausgewaschen. In Alkohol und Aether ist der Farbstoff schwer löslich und krystallisirt aus ersterem in feinen, glänzenden, feuerrothen Nadeln, die bei 179° schmelzen.

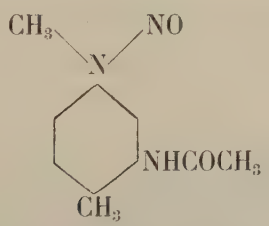
Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,1342 gr Substanz lieferten 26,1 ccm feuchten Stickstoff bei 21,4° und 762,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{18}H_{17}N_5O$ : | Gefunden : |
|---|---|
| N = 21,94 % | 22,17 % |

Zur Characterisirung des o-Amido-p-tolylmethylnitrosamins wurde noch das Acetylderivat und das Combinationsprodukt mit Phenylsenföl dargestellt.

**o-Acetylamido-p-tolylmethylnitrosamin.**




3 gr o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin wurden in Aether gelöst und mit 3 gr Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde im Sieden erhalten, dann wurde gut gekühlt und abgesaugt. Der Körper löst sich leicht in kaltem Eisessig, Chloroform, Aceton und heissem Methyl- und Aethylalkohol, mässig in den kalten Alkoholen und heissem Benzol, schwer in heissem Aether und Ligroin und kaltem Benzol und ist fast unlöslich in heissem Schwefelkohlenstoff. Zur Reinigung wurde er aus Methylalkohol umkrystallisirt ; er

bildete schwachgelbe, monokline oder trikline Oktäder oder Prismen, bei welch ersteren oft zwei gegenüberliegende Ecken weit abgeschnitten sind. Der Körper schmilzt bei 142°.

Die Analyse ergab folgende Werte :

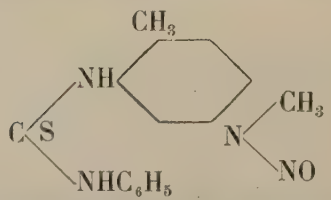
I. 0,1756 gr Substanz lieferten 32,4 ccm feuchten Stickstoff bei 30° und 761,5 mm Barometerstand.

II. 0,2585 gr Substanz gaben 43,3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 748 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_2$ : | Gefunden : | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N = 20,29 % | 20,06 % | 20,18 % |

Ausbeute 1,8 gr reines Produkt von 3 gr Base, entsprechend 32 % der Theorie.

**Methylnitrosamidotolylphenylthioharnstoff.**




Zur Darstellung wurde die gesättigte Lösung von 2 gr o-Amido-p-tolylmethylnitrosamin mit einer Lösung von Phenylsenföl in Alkohol (1 : 4) zusammengebracht und als nach dreitägigem Stehen der Körper ausgefallen war, derselbe zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Aether, in welchem er ganz unlöslich ist, gefällt. In Alkohol, Chloroform, Essigäther, Benzol und Aceton ist er kalt schwer, heiss mässig löslich. Aus letzterem krystallisirte der Harnstoff in schönen

weissen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, welche bei 158° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

I. 0,1045 gr Substanz gaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 752 mm Barometerstand.

II. 0,2094 gr Substanz lieferten 0,1612 gr Ba $SO_4$.

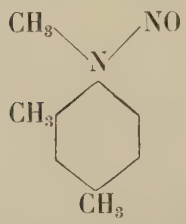
| Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4OS$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N = 18,67 % | 18,98 % | — |
| S = 10,67 % | — | 10,56 % |

Ausbeute an reinem Produkt 64 % der Theorie

Endlich galt es, in seinem Verhalten zu alkoholischem Schwefelammonium ein Nitrosamin zu prüfen, welches in Orthostellung zur Methylnitrosamidogruppe eine Nitrogruppe enthielt. Da in das p-Tolylmethylnitrosamin sich durch Salpetersäure in Eisessiglösung mit Leichtigkeit zwei Nitrogruppen in Orthostellung zur Methylnitrosamidogruppe einführen lassen [1]), so erschien das a-m-Xylidin, in welchem eine dieser Stellungen bereits durch Methyl besetzt ist, als das geeignetste Material zur Darstellung eines Nitrosamin's von der gewünschten Constitution. Im Folgenden seien zunächst die Körper beschrieben, deren Darstellung der des Nitroxylylmethylnitrosamins voraufgehen musste, wie auch die Versuche zur Festlegung der Constitution des Letzteren.

[1]) Ber. 28, 3044.

**Xylylmethylnitrosamin.**




42 gr Xylidinchlorhydrat wurden mit der auf 1,2 Moleküle berechneten Menge (13,5 ccm) Methylalkohol im Schiessrohr etwa 7 Stunden auf 185° bis 195° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in 56 ccm off. Salzsäure, die mit 140 ccm Wasser verdünnt war, gelöst und mit 18,4 gr. (= 1 Molekül) Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, tropfenweise, unter guter Kühlung in einer Kältemischung und stetem Umschütteln, versetzt, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Man erhält etwa 60 % vom angewandten Xylidinchlorhydrat an Rohmaterial.

Der Körper stellt so ein dickes, dunkeles Oel dar, welches weder zur Krystallisation zu bringen, noch auf anderem Wege rein zu erhalten war, da es sich in allen gebräuchlichen organischen Salventien spielend löste. Zum Zweck der Reinigung wurde dasselbe in Methylxylidin und dieses in Acetmethylxylid (siehe unten) übergeführt. Das Letztere wurde durch Umkrystallisation gereinigt, durch etwa vierstündiges Erhitzen mit off. Salzsäure auf 160° bis 165° die Acetylgruppe abgespalten und aus dem, auf diese Weise rein erhaltenen, Methylxylidin das Nitrosamin dargestellt. Beim Kochen wirkt off. Salzsäure nicht oder doch nicht merklich ein, was beim Acetmethylxylid.

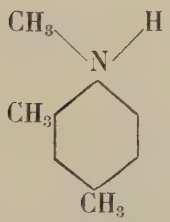
$(\overset{1.}{C}H_3)(\overset{2.}{C}H_3)C_6H_3.\overset{3.}{N}.(CH_3)COCH_3$, auch Menton [1]) beobachtet hat.

Die Analyse ergab das gewünschte Resultat:

0,1247 gr Substanz gaben 19,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 750 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 17,07 % | 17,62 % |

**Methylxylidin.**



15 gr Methylxylylnitrosamin wurden mit 15 gr zerriebenen Zinn gemengt und dann 34 ccm rohe Salzsäure in kleinen Mengen unter fortwährendem Schwenken und zeitweiliger Kühlung mit Wasser hinzugegeben. Die Reduktionsmasse wurde nach vorheriger Lösung auf dem Wasserbad in etwas mehr als die berechnete Menge roher Natronlauge (165 ccm Natronlauge von 34 %) unter kräftigem Schütteln in dünnem Strahl gegossen und das abgeschiedene Methylxylidin sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mehrfach ausgeaethert, die aetherische Lösung wird sorgfältig mit Kali getrocknet, darauf der Aether abdestillirt. Zur Reinigung wird die Base fractionirt.

---

[1]) Lieb. Ann. 263, 317.

Sie siedet zwischen 220.5° und 221.5° bei 760 mm Barometerstand. Das Methylxylidin stellt eine wasserhelle ölige Flüssigkeit dar, die sich aber, wofern nicht sehr scharf mit Kali getrocknet wurde, schon nach kurzer Zeit, selbst in gut verschlossenen Gefässen dunkelviolet färbt; sie muss daher vor der Analyse destillirt werden.

Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

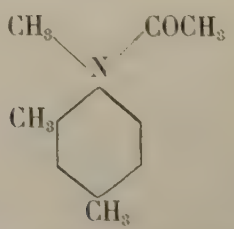
I. 0.1479 gr Substanz gaben 0.4355 gr $CO_2$ und 0.1345 gr $H_2O$.

II. 0.1482 gr Substanz lieferten 15 ccm feuchten Stickstoff bei 30° und 755.5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{13}N$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ | = 108 = | 80,00 % | 80,25 % | — |
| $H_{13}$ | = 13 = | 9,63 % | 10,07 % | — |
| N | = 14 = | 10,37 % | — | 10,90 % |
| $S^a$ | 135 = | 100,00 % | | |

Ausbeute 5 gr reines Produkt von 15 gr Methylxylylnitrosamin, entsprechend 40.6 % der Theorie.

**Acetmethylxylidid.**




3.6 gr Methylxylidin wurden mit der gleichen Menge

Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade etwa eine Stunde in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser verdünnt und zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Ammoniak versetzt. Das gebildete Methylacetxylidid wurde mit Aether ausgezogen und dieser abdestillirt. Der Aetherrückstand erstarrt nach einiger Zeit in einer Kältemischung bei eifrigem Agitiren und wurde darin mit Ligroin angerieben. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abfiltrirt, scharf abgepresst und hierauf nochmals aus wenig Ligroin (etwa 8 ccm) unter Verwendung einer Kältemischung umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper ist weiss und in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther und Aceton spielend löslich, in kaltem Ligroin mässig, in heissem dagegen ebenfalls leicht. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als feine, beiderseits zugespitzte Nadeln neben derben Prismen und schmolzen bei 65°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

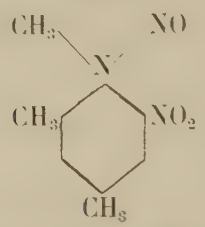
I. 0,1872 gr Substanz gaben 0,5091 gr $CO_2$ und 0,1447 gr $H_2O$.

II. 0,1676 gr Substanz lieferten 12 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 762,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{11}$ | = 132 = | 74,58 % | 74,17 % | — |
| $H_{15}$ | = 15 = | 8,47 % | 8,58 % | — |
| N | = 14 = | 7,91 % | — | 8,05 % |
| O | = 16 = | 9,04 % | — | — |
| $S^a$ | 177 = | 100,00 % | | |

Ausbeute 2,5 gr Acetmethylxylidid nach einmaligem Umkrystallisiren.

**Nitro-m-xylylmethylnitrosamin.**



2 gr rohes Methylxylylnitrosamin löst man in 8 ccm Eisessig und lässt dazu bei 0° 9 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) tropfen. Die Temperatur darf während des Eintragens 5° nicht überschreiten. Nach einstündigem Stehen wurde mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wasser gefällt, wobei sich ein dunkeles Oel abscheidet. Die Masse wurde zweimal ausgeäthert und der Aether mit Soda gewaschen. Der Aetherrückstand erstarrte gröstenteils nach vorausgegangenem Impfen mit krystallisirter Substanz [1]) bei längerem Stehen in einer Kältemischung. Die Masse wurde mit wenig Alkohol verrieben, scharf abgesaugt und abgepresst und zur Reinigung aus Alkohol von gewöhnlicher Temperatur eventuell unter Benützung einer Kältemischung und gleichzeitigem Impfen, umkrystallisirt. Bei reinerem Produkt traten auch bei etwas höherer Temperatur gleich Krystalle auf, welche sich

[1]) Anfangs liess sich in der beschriebenen Weise ein krystallisirtes Produkt nicht gewinnen, da das von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogene Präparat nicht rein genug war. Es musste daher aus fraktionirtem Methylxylidin Nitrosamin dargestellt und dieses, wie oben auseinandergesetzt, nitrirt werden. Das in einer Kältemischung durch Agitiren zur Krystallisation gebrachte Produkt diente dann dazu, bei dem unreineren Material die Krystallisation einzuleiten.

in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien spielend, in kaltem Aethyl- und Methylalkohol sowie in selbst heissem Ligroin nur mässig lösten. Letzteres fällt den Körper aus der benzolischen Lösung und die, mit blossem Auge kaum erkennbaren, Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als schuppenförmig übereinander gelagerte, zumeist rechteckige, schwere Platten von blassgelber, fast weisser Farbe, welche bei 65° schmolzen.

Analyse.

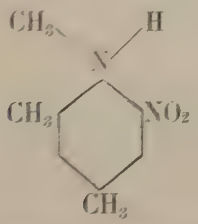
I. 0.2631 gr Substanz gaben 0.4975 gr $CO_2$ und 0,1331 gr $H_2O$.

II. 0.2446 gr Substanz lieferten 44,8 ccm feuchten Stickstoff bei 25,5° und 754 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{11}N_2O_2$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ = 108 = | 51.67 % | | 51.23 % | — |
| $H_{11}$ = 11 = | 5,26 % | | 5,62 % | — |
| $N_2$ = 42 = | 20.10 % | | — | 20.23 % |
| $O_2$ = 48 = | 22,97 % | | — | — |
| S 209 = | 100,00 % | | | |

Ausbeute 35 gr reines Produkt von 86 gr Methylxylylnitrosamin, entsprechend 32 % der Theorie.

**Nitromethylxylidin.**




41 gr Nitroxylylmethylnitrosamin wurden in 100 ccm

Alkohol gelöst, mit 20 gr Anilin und 30 ccm off. Salzsäure versetzt und dann etwa vierzehn Stunden im Sieden erhalten. Darauf wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Aether und 200 ccm ca 7 % Salzsäure (25 ccm off. Salzsäure und 75 ccm Wasser) geschüttelt. Die von dieser Aetherportion abgelassene wässrige Lösung wurde noch dreimal ausgeäthert und dann alle vier Ausätherungen mit 7 %$^{iger}$ Salzsäure gewaschen, darauf die salzsaure Lösung alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Der Aetherrückstand dieser Ausschüttelung wurde zur Reinigung aus 50 ccm Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisirt. Eine gute Reinigung wird auch durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf erzielt. Die Krystalle haben schön rote Farbe mit grünem Oberflächenschimmer und erscheinen unter dem Mikroskop als längliche Platten, welche im durchfallenden Lichte die Farbe des Kaliumbichromats zeigen und bei 58° schmelzen.

In Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, heissem Aethyl- und Methylalkohol und heissem Ligroin ist der Körper spielend löslich, in kaltem Alkohol ziemlich leicht und in kaltem Ligroin und eiskaltem Methylalkohol mässig löslich.

## Analyse.

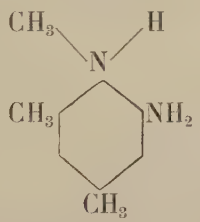
I. 0,1725 gr Substanz gaben 0,3814 gr $CO_2$ und 0,1088 gr $H_2O$.

II. 0,1507 gr Substanz lieferten 21,1 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 769,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_2$: | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 = | 60,00 % | 60,30 % | — |
| $H_{12}$ | = 12 = | 6,67 % | 7,01 % | — |
| $N_2$ | = 28 = | 15,56 % | — | 15,81 % |
| $O_2$ | = 32 = | 17,77 % | — | — |
| $S^a$ | 180 = | 100,00 % | | |

Aus 41 gr Nitroxylylmethylnitrosamin wurden 17,7 gr reines Nitromethylxylidin erhalten, entsprechend 50 % der Theorie.

**Methylxylylendiamin.**




17 gr Nitromethylxylidin wurden in 76 ccm roher Salzsäure gelöst und mit 35 gr « zerriebenem Zinn »[1]) reduzirt. Nach vollständiger Lösung auf dem Wasserbade wurde mit 500 ccm siedendem Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat auf dem Wasserbade, unter Einleiten von Schwefelwasserstoff, eingeengt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Kali (Methylamingeruch) getrocknet und der Aether abdestillirt. Zweckmässiger wird zum Trocknen wahrscheinlich geglühtes Kaliumcarbonat verwendet. Dann wurde die Base destillirt. Dieselbe ging zwischen 262°

[1]) Kahlbaum, Berlin.

und 285° über, hauptsächlich jedoch zwischen 262° und 265°. Ueber 285° trat Zersetzung ein. Erhalten wurden 7,1 gr rohe Base.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wurde diese gesammte Menge mit 8 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) vermischt, wobei Aufkochen eintrat. Darauf wurde die ganze Masse mit dem gleichen Volumen Alkohol im Wasserbade erwärmt und dann unter Umrühren abgekühlt. Das abgeschiedene Chlorhydrat wurde abgesaugt und einmal mit Alkohol und etwas Salzsäure (etwa 10 ccm Alkohol und 5–6 Tropfen Salzsäure) gedeckt und dann zur Reinigung aus off. Salzsäure umkrystallisirt, wobei sich der Körper in flachen, vierseitigen Prismen abschied, welche sich bei 210° grünblau färbten und bei 225° schmolzen. Erhalten wurden 8,1 gr Chlorhydrat. Von einer Salzsäurebestimmung musste Abstand genommen werden, da der Körper selbst beim Trocknen im Exsiccator sich unter Abgabe von Salzsäure zersetzte. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base unter Aether mit Soda abgeschieden. Dieselbe ist ein gelbes Oel, welches zwischen 260° und 262° bei 767,5 mm Barometerstand siedet. Die Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

0,1022 gr Substanz gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 767,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{14}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 18,67 % | 18,60 % |

In besserer Ausbeute und bequemer erhielt man das Methylxylylendiamin durch Reduktion des oben beschriebenen Nitroxylmethylnitrosamins.

6,5 gr durch viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Nitroxylylmethylnitrosamin wurden mit 14,5 gr zerriebenem Zinn und 30 ccm roher

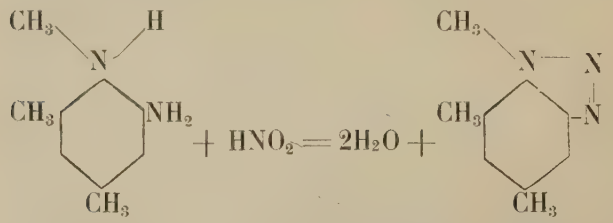
Salzsäure reduzirt und das Zinn, nach Auffüllen der Reduktionsflüssigkeit auf 250 ccm, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem im Schwefelwasserstoffstrome eingeengten und mit Kochsalz gesättigtem Filtrate wurde das Methylxylylendiamin mit Soda abgeschieden und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Die mit Kali getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen 2,6 gr Base, die in 6 ccm off. Salzsäure und 4 ccm Alkohol gelöst wurden. Die vorstehenden Versuche hatten 7,1 gr rohe Base aus 41 gr Nitroxylylmethylnitrosamin gegeben. Das Chlorhydrat wurde einmal aus off. Salzsäure umkrystallisirt.

Erhalten wurden 1,6 gr Chlorhydrat aus 6,5 gr Nitroxylylmethylnitrosamin, also 23 % der Theorie.

### Methylazimidoxylol.

1,6 gr Methylxylylendiaminchlorhydrat wurden in 8 ccm Wasser und 1 gr off. Salzsäure gelöst und mit 0,55 gr käuff. Natriumnitrit, in wenig Wasser, unter guter Kühlung versetzt, wobei ein Niederschlag auftrat, der die Flüssigkeit breiartig erfüllte. Das rohe Methylazimidoxylol wog nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen 0,9 gr, was 80,7 % der Theorie entspricht. Erwägt man, dass beim Zusammentreffen der Waschwässer mit der zunächst abgesaugten Lösung ein Niederschlag von Methylazimidoxylol entstand (durch Aussalzen des in reinem Wasser löslichen Körpers verursacht), dass also die Ausbeute der Theorie wesentlich näher kommt, so hat man in diesem Versuche nicht nur einen Beweis für die Orthostellung der Nitrogruppe zur Nitrosamidogruppe im Nitroxylylmethylnitrosamin zu sehen, sondern es ergiebt sich hieraus auch, dass der letztgenannte Körper frei von

Isomeren ist. Die Reaktion war nach folgender Gleichung verlaufen :



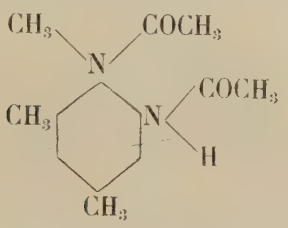

Zur Reinigung wurde das Methylazimidoxylol aus Aether krystallisirt, wobei es in hellbraunen, fast weissen, oft zu Warzen vereinigten Nadeln (bei langsamen Abkühlen Prismen) erhalten wurde, welche bei 119° schmolzen und sich in kaltem Methylalkohol und warmen Aether leicht, mässig in kaltem Aether, warmen Ligroin und Wasser, schwer dagegen in den letzten kalten Solventien lösten. In wenig conc. Salzsäure lösen sie sich und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,2177 gr Substanz gaben 50,55 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5° und 754 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{11}N_3$ : | Gefunden : |
|---|---|
| N = 26,09 % | 25,89 % |

**Diacetylmethylxylylendiamin.**



Auch durch Behandeln des Methylxylylendiamins mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 145° bis 150° sollte eine Condensation herbeigeführt und so die Orthostellung der beiden Amidogruppen zu einander nachgewiesen werden [1]).

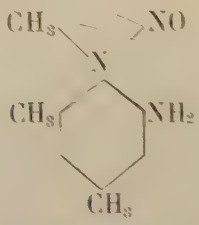
0,8 gr Methylxylylendiamin wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid vier Stunden auf 145° bis 150° erhitzt, der Rohrinhalt mit der gleichen Menge Wasser versetzt und die Base mit Ammoniak gefällt, abgesaugt und zweimal aus einem Gemisch von Aceton und Aether umkrystallisirt. Der Körper bildet breite Nadeln vom Schmelzpunkt 195° bis 196°, die sich leicht in heissem, mässig in kaltem Aceton, schwer in Aether lösen. Auch Salzsäure nimmt dieselben nicht eben leicht auf. Durch Kochen mit 66 %iger Schwefelsäure wird Essigsäure abgespalten (und das neu entstandene Rohprodukt gab die Isonitrilreaktion). War hiernach schon eine Condensation ausgeschlossen, so wurde diese Auffassung durch die Analyse bestätigt, denn eine Stickstoffbestimmung ergab den Eintritt zweier Acetylgruppen.

[1]) Die übliche Phenazinreaktion auf o-Diamine mit Eisenchlorid hatte statt der kirschroten eine schön grüne Färbung gegeben.

0.1299 gr Substanz gaben 13.65 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 751.6 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_3H_{12}N_2(CH_3CO)_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| $N = 11.96\ \%$ | 12.14 % |

**Amidoxylylmethylnitrosamin.**



5 gr Nitroxylylmethylnitrosamin ($CH_3.CH_3.N.NO_2$ 1.3.4.5.) wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 15 ccm Ammoniak (vom sp. Gew. 0.910), die Masse in einer Druckflasche etwa eine halbe Stunde im siedenden Wasser unter mehrfachem Umschütteln erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Flascheninhalt mit dem doppelten Volumen Wasser ausgespritzt, worauf man einige Zeit in der Kälte stehen liess und dann die ausgeschiedene Masse absaugte und gut abpresste. In Wasser löst sich der Körper, schied sich aber zuerst ölig, später in feinen weissen Blättchen oder Nadeln ab. Zur Reinigung wurde das Reduktionsprodukt aus Ligroin, in welchem es sich kalt schwer, heiss jedoch mässig löst, umkrystallisirt: die ausgeschiedenen Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als grosse, weisse, atlasglänzende Blättchen, welche bei 81° schmolzen und sowohl die Hofmann'sche Isonitrill als die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gaben. In Aether, Benzol, Aceton, Chloroform,

Eisessig, Essigäther und heissem Alkohol löst sich der Körper spielend, nicht ganz so leicht in kaltem Alkohol.

Nach der Analyse lag ein Körper von der Zusammensetzung des Amidoxylylmethylnitrosamin (Methylnitrosamido-s-xylidin) vor.

I. 0,1630 gr Substanz gaben 0,3113 gr $CO_2$ und 0,1084 gr $H_2O$.

II. 0,1583 gr Substanz lieferten 33,8 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 762,1 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_9$ | = 108 = | 60,33 % | 60,44 % | — |
| $H_{12}$ | = 13 = | 7,26 % | 7,38 % | — |
| $N_2$ | = 42 = | 23,47 % | — | 23,62 % |
| O | = 16 = | 8,94 % | — | — |
| $S^2$ | 179 = | 100,00 % | | |

Ausbeute 2,7 gr reines Produkt aus 5 gr Nitroxylylmethylnitrosamin, entsprechend 62,8 % der Theorie.

Der Körper löst sich leicht und farblos in Salzsäure, doch zersetzt sich die Lösung bald; beständiger zeigt sich das

### Methylnitrosamido-s-xylidinpikrat.

0,75 gr Amidoxylylmethylnitrosamin wurden mit 1 gr Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Es schieden sich beim Agitiren zunächst feine Nadeln aus, die die Flüssigkeit breiartig erfüllten, sich aber wieder lösten und an deren Stelle derbere Krystalle traten, die sich unter dem Mikroskop als lange, flache, zugespitzte, schwefelgelbe, zu Büscheln

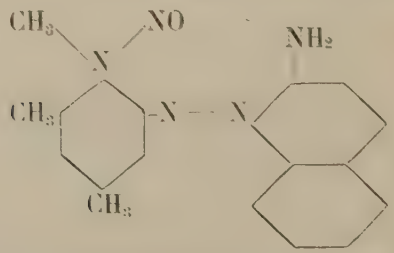
vereinigte Prismen erwiesen. Der Körper ist in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigäther mässig, in diesen heissen Solventien leicht, in Aceton spielend, dagegen in Aether schwer löslich. Sowohl das rohe als das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt bräunt sich bei 120° und schmilzt bei 128°.

Analyse.

0.1982 gr Substanz gaben 0.3197 gr $CO_2$ und 0.0736 gr $H_2O$.

| Berechnet für $C_9H_{13}N_3O, C_6H_3N_3O_7$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 44.12 % | 43.98 % |
| H = 3.92 % | 4.08 % |

**Methylnitrosamido-s-xylolazo-β-naphtylamin.**




1 gr Amidoxylylmethylnitrosamin wurde in 2 ccm off. Salzsäure, verdünnt mit 25 ccm Wasser, gelöst und mit 0.4 gr Natriumnitrit, in wenig Wasser, diazotirt. Dann wurde die Masse in eine Lösung von 0.8 gr β-Naphtylamin in 20 ccm Alkohol gegossen, darauf der Farbstoff durch Zugabe von 6 gr Natriumacetat abgeschieden und gut mit 50 %igem Alkohol gewaschen. Der Körper löst sich spielend in heissem Chloroform, leicht in heissem Essigäther, Eisessig, Aceton und kaltem Chloroform und Benzol, mässig in

heissem Alkohol und Aether und kaltem Essigäther, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Aether und heissem Ligroin; in kaltem Ligroin ist er fast unlöslich. Zur Reinigung wurde der Körper mit Alkohol angerieben und aus diesem krystallisirt, wobei sich lange, dünne, glänzende, feuerrote Blättchen mit grünnen Oberflächenschimmer abschieden, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte die Farbe des Kaliumbichromats zeigten und bei 184° schmolzen.

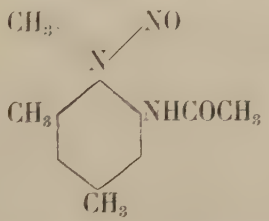
Analyse.

0,1612 gr Substanz gaben 29,7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 760,5 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{19}H_{12}N_2O$: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 21,02 % | 20,78 % |

Ausbeute 0,5 gr reinen Farbstoff von 1 gr Base also 26,3 % der Theorie.

Acetylamidoxylylmethylnitrosamin.




3 gr Amidoxylylmethylnitrosamin wurden in Aether gelöst und mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Beim Abkühlen schied sich der Körper aus und wurde zur Reinigung aus Aether, mit welchem er vorher anzureiben ist, umkrystallisirt. Es wurde dabei 0,33 gr reines Produkt erhalten, welches den Schmelzpunkt

135° zeigte. In Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigäther und heissem Benzol war der Körper spielend, in kaltem Benzol leicht, in Aether und Ligroin kalt schwer, heiss mässig löslich. Aus letzterem krystallisirte er in dünnen, perlmutterglänzenden, weissen, sehr leichten Blättchen.

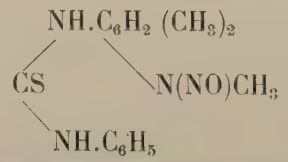
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1334 gr Substanz gaben 0,2922 gr $CO_2$ und 0,0839 gr $H_2O$.

II. 0,1173 gr Substanz gaben 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 758 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O_2$: | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}$ | = 132 = | 59,73 % | 59,66 % | — |
| $H_{15}$ | = 15 = | 6,79 % | 6,97 % | — |
| $N_3$ | = 42 = | 19,00 % | — | 19,24 % |
| $O_2$ | = 32 = | 14,48 % | — | — |
| $S^a$ | 221 = | 100,00 % | | |

**Methylnitrosamidoxylylphenylthioharnstoff.**




Zu einer Lösung von 2 gr Amidoxylylmethylnitrosamin in wenig Alkohol wurden 2 gr Phenylsenföl, versetzt mit wenig Alkohol, hinzugegeben. Nach dreitägigem Stehen wurde die abgeschiedene Masse mit der Mutterlauge und Aether in einer Reibschale angerieben, darauf abgesaugt und so lange mit Aether gewaschen, bis der Geruch nach Phenylsenföl ver-

schwunden war. Dieses nicht umkrystallisirte Produkt schmolz nach dreimonatlichem Lagern im Exsiccator ohne vorheriges Bräunen unter Aufschäumen bei 133°. Das aus diesem durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether umkrystallisirte Produkt bräunte sich bei 126° und schmolz unter Aufschäumen bei 132° bis 132,5°.

In Aceton, Chloroform und Eisessig löst sich der Harnstoff leicht, in Benzol mässig und schwer in Alkohol, aus welchem er in dicken Prismen herauskam. Beim Kochen der Eisessig-, nicht aber der Chloroform-, Benzol-, oder Acetonlösung tritt Gelbfärbung ein, beim Abkühlen der Eisessiglösung scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass zwischen der Nitrosogruppe und der Amidogruppe des Methylnitrosamidoxylylphenylthioharnstoffs eine Condensation eintritt.

Eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung gaben folgende Werte:

I. 0,1688 gr Substanz lieferten 24,8 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 763 mm Barometerstand.

II. 0,2530 gr Substanz gaben 0,1692 gr $BaSO_4$.

| Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4OS$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N = 17,83 % | 17,64 % | — |
| S = 10,19 % | — | 9,97 % |

Ausbeute 2,1 gr reines Produkt entsprechend 60 % der Theorie.

Während nach den vorstehenden Versuchen alkoholisches Schwefelammonium aus dem p-Nitrophenylmethylnitrosamin die Nitrogruppe abspaltet, wird im

o-Nitro-p-tolylmethylnitrosamin wie im Nitroxylylmethylnitrosamin ($CH_3.CH_3.N.NO_2$ [1.3.4.5.]) in welchem die Nitrogruppe zur Nitrosamidogruppe sich in Meta- beziehungsweise Orthostellung befindet, die erstere zur Amidogruppe reduzirt. Aus diesen, sowie aus den ersten drei mit nitrirten Nitraminen[1]) angestellten Versuchen ergiebt sich, dass die Stellung der Nitrogruppe zur Nitrosamido- beziehungsweise zur Nitramidogruppe für das Verhalten der Körper gegen alkoholisches Schwefelammonium von Bedeutung ist, vornehmlich aber, dass dieses Letztere zur Unterscheidung der beiden Körperklassen sich nicht eignet. Ob überhaupt das Verhalten anderer nitrirter Nitramine und Nitrosamine dem der oben genannten Körper entspricht, möchte fraglich erscheinen.

Erhielt doch Hempel[2]) bei der Einwirkung alkoholischen Schwefelammoniums auf o-Nitrophenylmethylnitrosamin unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrosogruppe Amidophenylmethylhydrazin, während im entsprechenden Nitroxylylmethylnitrosamin nur die Nitrogruppe reduzirt wurde.

---

[1]) Bei den nitrirten Nitraminen war die im Kern haftende Nitrogruppe reduzirt worden, dagegen wurde aus dem o- und p-Nitrophenylmethylnitramin die in der Seitenkette befindliche Nitrogruppe abgespalten.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 41, 161.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Sommersemester 1895, im Wintersemester 1895/1896 und im Sommersemester 1896 im Laboratorium des II. chem. Instituts der Königl. Universitität zu Berlin ausgeführt und im Dezember 1896 in einem Privatlaboratorium in Berlin beendet.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Landolt, für das mir bewiesene Wohlwollen während meiner Arbeit in dem unter seiner Leitung stehenden Institut zu danken. Gleichzeitig versichere ich meines herzlichen Dankes Herrn Dr. Joh. Pinnow für alle Liebenswürdigkeit und Unterstützung, die er mir bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unausgesetzt hat zuteil werden lassen.

# Lebenslauf.

Am 10. Oktober 1872 wurde ich, Paul Robert Oesterreich, in Breslau geboren als Sohn des Rentners Carl Oesterreich und seiner Ehefrau Marianne, geb. Reichardt.

Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich in Oppeln und Breslau und studirte alsdann an der Universität Breslau, der Universität und der technischen Hochschule München, der Universität Berlin und der Universität Freiburg (Schweiz) vornehmlich Chemie, Physik und Mineralogie.

Am 31. Januar 1899 bestand ich an letzterer Universität die mündliche Doctorprüfung. Ich besuchte Vorlesungen und praktische Uebungen bei den Herren: v. Baeyer, Baumhauer, v. Bezold, Biedermann, Bistrzycki, Blasius, Buchner, E. Fischer, Gabriel, Hilger, van't Hoff, Hoppe, Klein, v. Kowalski, Kundt (†), Ladenburg, Landolt, Lintner, v. Miller, Paulsen, Pringsheim, Raps, Rimbach, Schotten, Sohnke, Warburg, Weinstein, Wesendonck, Wichelhaus, Will.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen ehrerbietigsten Dank aus.